

AX



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 530 229 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

43 Veröffentlichungstag der Patentschrift: 28.06.95

51 Int. Cl.⁸: A61K 7/13

21 Anmeldenummer: 91909057.1

22 Anmeldetag: 10.05.91

66 Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP91/00874

67 Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 91/17739 (28.11.91 91/27)

64 OXIDATIONSFÄRBEMITTEL FÜR KERATINFASERN.

30 Priorität: 19.05.90 DE 4016177

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.03.93 Patentblatt 93/10

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
28.06.95 Patentblatt 95/26

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

66 Entgegenhaltungen:
DE-A- 1 916 139
GB-A- 2 033 392
US-A- 4 013 404

Journal of Chemical Society, C, Band 15,
1970, (Newcastle upon Tyne, GB), F.Binns et
al.: "Studies related to the chemistry of mel-
anins. Part XIII. Studies on the structure of
dopamine-melanin", Seiten 2063-2075, siehe
Seite 2067, Spalte 1, Zeilen 26-27

73 Patentinhaber: Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien

D-40191 Düsseldorf (DE)

72 Erfinder: KONRAD, Günther
Feuerbachweg 12
D-4010 Hilden (DE)
Erfinder: MATZIK, Iduna
Leibnizstrasse 69
D-4006 Erkrath 2 (DE)
Erfinder: LIESKE, Edgar
Hunsrückstrasse 40
D-4000 Düsseldorf (DE)

EP 0 530 229 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Indolin-Derivaten, insbesondere von 5,6-Dihydroxyindolinen als Oxidationsfarbstoffvorprodukt Zur Herstellung von Oxidationsfärbemitteln für Keratinfasern, insbesondere für menschliches Haar.

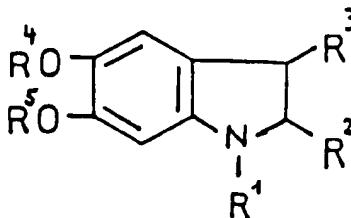
Die natürlichen Haarfarbstoffe, die sogenannten Melanine, werden im Verlaufe ihrer Biosynthese durch oxidative Polymerisation von 5,6-Dihydroxyindol gebildet. Es hat daher in der Vergangenheit zahlreiche Versuche gegeben, das 5,6-Dihydroxyindol als reaktives Farbstoffvorprodukt in der Haarfärberei zu verwenden. Leider ist das 5,6-Dihydroxyindol sowohl in freier Form als auch in Form seiner Salze in wäßriger Lösung äußerst instabil und bildet in Gegenwart von Luftsauerstoff sehr rasch unlösliche, gefärbte Oxidations- und Polymerisationsprodukte, die selbst nicht mehr am Haar fixiert werden können. Daher haben alle Versuche, das 5,6-Dihydroxyindol selbst oder dessen Salze in Färbezubereitungen einzusetzen, zu unbefriedigenden und kommerziell nicht verwendbaren Haarfärbemitteln geführt.

Es wurde nunmehr eine neue und überraschende Möglichkeit gefunden, natürliche Haarfärbungen mit Melanin-Farbstoffen über ein "in situ" gebildetes, 5,6-Dihydroxyindol und ohne die für das 5,6-Dihydroxyindol bekannten Stabilitätsprobleme zu erzeugen.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Indolinen der Formel I

20

25



30 worin R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 - 4 C-Atomen oder R⁴ und R⁵ auch gemeinsam mit den Sauerstoffatomen, an die sie gebunden sind, eine Alkylendioxygruppe mit 1 - 4 C-Atomen darstellen, oder deren Salze als Oxidationsfarbstoffvorprodukte zur Erzeugung von Oxidationsfärbungen.

Bevorzugt geeignet ist 5,6-Dihydroxyindolin, also das Indolderivat der Formel I, worin R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ Wasserstoff ist, da dieses bei der Oxidation 5,6-Dihydroxyindol und weiterhin Melanin-Farbstoff bildet. Es ist aber bekannt, daß auch Derivate des 5,6-Dihydroxyindols unter Oxidationsbedingungen dem Melanin ähnliche Farbstoffe bilden. Entsprechend eignen sich die alkylsubstituierten Indoline Formel I, bevorzugt solche, bei welchen eine der Gruppen R¹, R² und R³ eine Methylgruppe ist und die übrigen Wasserstoff sind, als Oxidationsfarbstoffvorprodukte zur Herstellung lagerstabiler Färbezubereitungen.

40 Wegen der chemischen Analogie der aus den erfindungsgemäß zu verwendenden Indoline entstehenden Melanin-Farbstoffe zum natürlichen Melanin-Farbstoff kann ein günstiges toxikologisches und dermatologisches Verhalten der damit hergestellten Färbezubereitungen erwartet werden. Vor allem aber werden besonders natürliche Farbnuancen im Bereich von mittelblond bis mittelbraun mit hoher Echtheit gegenüber Licht, mechanischer Reibung, chemischer Behandlung, z.B. mit reduzierender Kaltwellzubereitung und gegenüber dem Waschen mit Tensidlösungen erzielt.

Das 5,6-Dimethoxyindolin und das 5,6-Dihydroxyindolin sind literaturbekannt, ihre Herstellung ist z.B. in J. Chem. Soc. (C), 1967, Seiten 1424 bis 1427 beschrieben. In analoger Weise lassen sich die alkylsubstituierten Indoline der Formel I aus den entsprechend substituierten 5,6-Dihydroxyindolen oder Alkoxyindolen durch katalytische Hydrierung herstellen. Ein anderes Verfahren zur Herstellung von 5,6-Dihydroxyindolinen aus 5,6-Dimethoxyindolen durch Reduktion mit Natrium-cyanoborhydrid und Abspaltung der Methoxygruppen in konzentrierter Salzsäure ist im Journal of Medicinal Chemistry, 1978, Vol 21, No. 6, Seite 553 beschrieben.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Indoline der Formel I werden bevorzugt als einzige Oxidationsfarbstoffvorprodukte eingesetzt. Sie können dabei in freier Form oder in Form ihrer Salze, bevorzugt als Hydrochloride, Hydrobromide, Sulfate, Phosphate, Acetate, Propionate, Lactate oder Citrate eingesetzt werden.

Es können aber auch zur Modifikation der Farbnuancen andere bekannte Oxidationsfarbstoffvorprodukte und gegebenenfalls auch bekannte direktziehende Farbstoffe gemeinsam mit den Indolinen der Formel I

eingesetzt werden.

Insbesondere wurde gefunden, daß die Indoline der Formel I sowie deren Salze sich auch gut zur Verwendung als Kupplerkomponenten in Oxidationshaarfärbemitteln mit einem Gehalt an üblichen Entwicklerverbindungen eignen.

5 Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind daher Haarfärbemittel, enthaltend Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einem Träger, dadurch gekennzeichnet, daß als Kupplerkomponenten Indoline der Formel I oder deren Salze sowie die für Oxidationshaarfärbemittel üblichen Entwicklerverbindungen enthalten sind. Die Indoline der Formel I modifizieren dabei die mit den Entwicklerverbindungen allein durch Selbstkupplung erzielbaren Färbungen und führen zu intensiven, brillanten dunkelbraunen bis blauschwarzen Nuancen.

10 Solche Haarfärbemittel enthalten bevorzugt einen schwach basischen Träger.

Als übliche Entwicklerkomponenten können alle hierfür bekannten Verbindungen eingesetzt werden. Bevorzugt sind dabei solche vom Typ der aromatischen oder heterocyclischen Aminoverbindungen. Solche geeigneten Entwicklerverbindungen sind z.B. p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, 2-Chlor-p-Phenylendiamin, N-Methyl-p-Phenylendiamin, N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, N-(β -Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 15 N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(β -hydroxyethyl)-p-Phenylendiamin, 2,5-Diaminobenzylalkohol und andere Verbindungen der genannten Art, die weiterhin eine oder mehrere NH_2 -Gruppen, NHR-Gruppen oder NR_2 -Gruppen enthalten können, worin R Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder Hydroxyalkylgruppen mit 2 bis 4 C-Atomen sind sowie p-Aminophenole, 1-Amino-4-naphthol oder Tetraaminopyrimidine, z.B. 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin oder 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, Diaminopyrimidine oder 1-Phenyl-3-carboxamido-4-amino-pyrazolon-5.

20 Wenn die Indoline der Formel I als Kuppler zur Modifizierung der Nuance der genannten Entwicklerverbindungen eingesetzt werden, so werden sie in Mengen von 0,1 bis 10 Millimol pro 100 g des Haarfärbemittels verwendet. Sie werden dabei üblicherweise in etwa molaren Mengen bezogen auf die verwendeten Entwicklersubstanzen eingesetzt. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erwiesen hat, so ist auch ein Überschuß einzelner Oxidationsfarbstoffvorprodukte nicht nachteilig.

25 Es ist nicht erforderlich, daß die Indole der Formel I einheitliche chemische Verbindungen darstellen, vielmehr können diese auch Gemische der erfindungsgemäß zu verwendenden Indole der Formel I oder deren Salze sein.

Zur Herstellung von Oxidationsfärbemitteln werden die Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einem geeigneten Träger eingearbeitet. Solche Träger sind z.B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige, schäumende Lösungen (Shampoos), Schaumaerosole oder sonstige Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind. Solche Träger enthalten Konfektionierungs- und Färbemittel, welche die Stabilität der Zubereitungen erhöhen und das Ergebnis der Färbung verbessern. Solche Zusätze sind in erster Linie oberflächenaktive Stoffe, z.B.

- 35 - Seifen, insbesondere die Alkali- oder Alkanolaminseifen von linearen C_{12} - C_{18} -Fettsäuren, insbesondere von Ölsäure,
- anionische Tenside, z.B. Fettalkoholsulfate und Fettalkoholpolyglycoethersulfate, Alkansulfonate, alpha-Olefin sulfonate oder Ölsäuresulfonate, bevorzugt in Form der Alkali-, Ammonium- oder Alkanolammoniumsalze
- 40 - kationische Tenside, z.B. Alkyl (C_{12} - C_{18})-trimethyl-ammoniumchloride, Alkyl(C_{12} - C_{18})-dimethyl-benzyl-ammoniumsalze, Cetylpyridiniumchlorid, 2-Hydroxydodecyl-hydroxyethyl-dimethylammoniumchlorid
- zwitterionische Tenside, wie z.B. Alkyl-(C_{12} - C_{18})-dimethyl-ammonium-glycinat, Kokosacylamino-propyl-dimethyl-ammonium-glycinat, oder Imidazoliumbetaine
- 45 - amphotere Tenside, wie z.B. N-Dodecylaminoessigsäure, N-Cetylaminopropionsäure, gamma-Laurylamino-buttersäure und
- nichtionische Tenside, insbesondere Anlagerungsprodukte von 5 - 30 Mol Ethylenoxid an Fettalkohole, an Alkylphenole, an Fettsäuren, an Fettsäurealkanolamide, an Fettsäurepartialglyceride, an Fettsäuresorbitanpartialester oder an Fettsäure-methylglucosid-partialester, ferner Alkylglucoside, Aminoxide
- 50 und Fettsäure-polyglycerinester.

Weitere Konfektionierungshilfsmittel sind die

- wasserlöslichen, verdickenden Polymeren (Hydrokolloide), z.B. Celluloseether wie Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose, Methyl-hydroxypropylcellulose, Stärke und Stärkeether, Pflanzengumme, Guar-Gum, Agar-Agar, Alginate, Xanthan-Gum oder synthetische wasserlösliche Polymere.
- 55 - Antioxidantien, z.B. Ascorbinsäure, Na_2SO_3 ,
- Puffersubstanzen, z.B. Ammoniumchlorid und Ammoniumsulfate,

- Komplexbildner, z.B. 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Nitrilotriessigsäure oder Ethylendiamintetraessigsäure oder deren Salze,
- Haarkosmetische Hilfsmittel, z.B. wasserlösliche kationische Polymere, Proteinderivate, Glucose, D-Panthenol, Cholesterin, Vitamine oder Pflanzenextrakte,
- 5 - Egalisierhilfsmittel, z.B. Urazol, Hexahydropyrimidin-2-on, Imidazol, 1,2,4-Triazol oder Jodide, z.B. Natrium- oder Kaliumiodid

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel kann im schwach sauren, neutralen oder schwach alkalischen pH-Bereich erfolgen.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind Haarfärbemittel mit einem Gehalt an Oxidationsfarbstoffvorprodukten in einem Träger, die als Oxidationsfarbstoffvorprodukte Indoline der Formel I oder deren Salze in einer Menge von 0,1 - 20 Millimol pro 100 g des Haarfärbemittels und als Träger ein Gel mit einem Gehalt von 1 - 20 Gew.-% einer Seife oder eine Öl-in-Wasser-Emulsion mit einem Gehalt von 1 - 25 Gew.-% einer Fettkomponente und 0,5 - 30 Gew.-% eines Emulgiermittels aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, kationischen, zwitterionischen oder ampholytischen Tenside enthalten.

15 Als neutrale oder schwach saure Träger für die Färbezubereitung eignen sich bevorzugt Öl-in-Wasser-Creme-Emulsionen mit einem Gehalt von Fettalkoholen mit 12 - 22 C-Atomen, bevorzugt von Cetyl- und Stearylalkohol als Fettkomponente und nichtionogenen zwitterionischen oder kationischen Emulgatoren, bevorzugt Anlagerungsprodukten von 10 - 30 Mol Ethylenoxid an Cetyl- und Stearylalkohol, die gegebenenfalls durch Zusatz von Citronensäure oder anderer schwacher Säuren auf einen pH-Wert von 2,5 - 4 eingestellt werden.

In diese Emulsion wird das erfindungsgemäß zu verwendende Indolin der Formel I in einer Menge von 2 - 20 Millimol pro 100 g eingearbeitet.

Als schwach basische Träger für die Färbezubereitung eignen sich bevorzugt Gele oder Öl-in-Wasser-Emulsionen. Geeignete Gele enthalten als oberflächenaktive Stoffe 1 - 20 Gew.-% einer Seife, bevorzugt 25 Ammoniumoleat, bevorzugt zusätzlich 1 - 10 Gew.-% eines nichtionischen Emulgators und 5 - 20 Gew.-% eines Fettalkohols mit 12 - 22 C-Atomen als Fettkomponente. Geeignete Öl-in-Wasser-Emulsionen enthalten 1 - 25 Gew.-% einer Fettkomponente, bevorzugt eines Fettalkohols mit 12 - 22 C-Atomen, und 0,5 - 30 Gew.-% eines Emulgiermittels, bevorzugt 1 - 20 Gew.-% eines anionischen, nichtionischen, zwitterionischen oder ampholytischen Tensids.

30 Die oxidative Entwicklung der Färbung kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhellereffekt am Haar gewünscht wird.

Die Oxidation kann entweder unmittelbar vor der Anwendung der Färbezubereitung durch Vermischen mit einem Oxidationsmittel eingeleitet werden oder erst auf dem Haar erfolgen. Im ersten Falle wird die 35 Färbezubereitung mit einem Oxidationsmittel, bevorzugt mit Wasserstoffperoxid-Lösungen oder mit Wasserstoffperoxid-Anlagerungsprodukten an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat vermischt und nach kurzer Einwirkungszeit auf das Haar aufgetragen, wobei der Oxidationsprozess und die Entwicklung des Farbstoffes dann während der Einwirkungszeit auf dem Haar vollendet wird. Diese Anwendung ist recht einfach durchzuführen und eignet sich besonders für die Heimanwendung.

40 Tiefere und brillantere Färbungen werden erzielt, wenn man zunächst die Färbezubereitung auf das Haar aufträgt, 10 - 30 Minuten einwirken läßt und dann erst eine Oxidationsmittelzubereitung auf das Haar aufträgt. Als Oxidationsmittel eignen sich bevorzugt Wasserstoffperoxidlösungen oder Dispersionen von Kalium- oder Ammoniumperoxydisulfat oder wasserlösliche Perjodate. Diese Dispersionen können ähnlich zusammengesetzt sein wie die vorher für neutrale oder schwach saure Färbezubereitungen beschriebenen 45 Träger in Form einer Creme-Emulsion. Die separate Aufbringung des Oxidationsmittels auf das Haar erfordert mehr Sorgfalt und Übung und ist daher bevorzugt für die gewerbliche Anwendung beim Friseur geeignet.

Nach einer Einwirkungszeit von 15 - 30 Minuten werden überschüssiges Färbe- und Oxidationsmittel aus dem Haar ausgewaschen. Hierzu verwendet man bevorzugt ein handelsübliches anionisches Shampoo. 50 Wenn die Färbezusammensetzung bereits einen ausreichenden Tensidgehalt aufweist, kann man auch mit Wasser auswaschen.

Die folgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern ohne ihn hierauf zu beschränken.

Beispiele**1. Färbeverfahren schwach saurer, Oxidation auf dem Haar**

Es wurde eine Färbecreme-Emulsion folgender Zusammensetzung hergestellt:

Cetyl-/Stearylalkohol (30:70)	6 g
Kokosfettalkohol (C ₁₂ -C ₁₈)	2 g
Cetyl-/Stearylalkohol-polyglycolether (20 EO)	2 g
5,6-Dihydroxyindolin-hydrobromid	1 g
Wasser	89 g

Es wurde eine Oxidationsmittel-Dispersion der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

Cetyl-/Stearylalkohol (30:70)	6 g
Kokosfettalkohol (C ₁₂ -C ₁₈)	2 g
Cetyl-/Stearylalkohol-polyglycolether (20 EO)	2 g
Ammoniumperoxydisulfat	5 g
Wasser	85 g

Haaranfärbung

Die Färbecreme wurde auf Haarsträhnen von 15 cm Länge und ca. 2 g Gewicht von unvorbehandeltem, standardisiertem, zu 80 % ergrautem Menschenhaar aufgetragen und 20 Minuten bei 25 °C einwirken gelassen.

Ohne Zwischenspülung wurde dann die Oxidationsmitteldispersion auf die gleichen Haarsträhnen aufgetragen und 20 Minuten einwirken gelassen. Danach wurden die Strähnen mit einem üblichen Shampoo gewaschen, mit Wasser gespült und getrocknet.

Es wurde ein mittelbrauner Farbton und eine sehr gute Grauabdeckung der Prüfsträhne erzielt. Die Lichtechtheit, Reibechtheit und Beständigkeit gegenüber einer Dauerwellbehandlung waren sehr gut.

2. Färbeverfahren schwach alkalisch, Oxidation vor dem Auftragen auf das Haar

Es wurde eine Färbecreme-Emulsion folgender Zusammensetzung hergestellt:

Lauryl-/Myristylalkohol (70:30)	10 g
Fettalkohol (C _{12/14})-ethersulfat (2 EO), Natriumsalz, 28%ige Lösung in Wasser	25 g
Wasser	60 g
Na ₂ SO ₃	1 g
Ammoniumsulfat	1 g
5,6 Dihydroxyindolin-hydrobromid konzentrierte Ammoniak-Lösung bis pH = 8,5	1 g
Wasser	ad 100 g

Die Bestandteile wurden der Reihe nach miteinander vermischt. Nach Zugabe des 5,6-Dihydroxyindolins und des Ammoniumsulfats (Puffer) wurde zunächst mit konzentrierter Ammoniak-Lösung der pH-Wert der Emulsion auf 9,5 eingestellt, dann wurde mit Wasser auf 100 g aufgefüllt.

Die oxidative Entwicklung der Färbung wurde mit 3%iger Wasserstoffperoxidlösung als Oxidationsmittel durchgeführt. Hierzu wurden 100 g der Emulsion mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (3%ig) versetzt und vermischt.

Die Färbecreme wurde auf ca. 5 cm lange Strähnen standardisierten, zu 90 % ergrauten, aber nicht besonders vorbehandelten Menschenhaars aufgetragen und dort 30 Minuten bei 27 °C belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel ausgewaschen und anschließend getrocknet.

Es resultierte eine brillante, farbtintensive Nuance im Dunkelbraunbereich.

Die Ausfärbung zeichnete sich durch sehr gute Echtheitseigenschaften aus (z.B. Lichtechtheit, Reibechtheit, Kaltwellechtheit, Waschechtheit).

3. Einsatz als Kupplerkomponente gemeinsam mit bekannten Entwicklerkomponenten.

5

Es wurden erfindungsgemäße Haarfärbemittel in Form einer Haarfärb-Cremeemulsion der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

10

15

Fettalkohol C ₁₂ -C ₁₈	10 g
Fettalkohol(C ₁₂ -C ₁₄)-ethersulfat(2EO) Natriumsalz, 28%ig in Wasser	25 g
Wasser	60 g
Na ₂ SO ₃	1 g
(NH ₄) ₂ SO ₄	1 g
5,6-Dihydroxyindolin-hydrobromid	1,74 g
Entwickler (Komponente E) konzentrierte Ammoniak-Lösung bis pH = 9,5	7,5 mMol
Wasser	ad 100 g

Die Herstellung der Cremeemulsion, die oxidative Entwicklung und die Ausfärbung auf Haarsträhnen erfolgte analog Beispiel 2.

Als Entwickler (Komponente E) wurden nacheinander die folgenden Verbindungen eingesetzt:

- E1: p-Toluyldiamin
- E2: 2-Chlor-p-phenylendiamin
- E3: N-Methyl-p-phenylendiamin
- 25 E4: N,N-Diethyl-p-phenylendiamin
- E5: N-(β-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin
- E6: N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin
- E7: N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin
- E8: 2,5-Diaminobenzylalkohol
- 30 E9: p-Aminophenol
- E10: 1-Amino-4-naphthol
- E11: 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin

Die Ergebnisse der Haarfärbversuche sind der folgenden Tabelle zu entnehmen: .

35

40

45

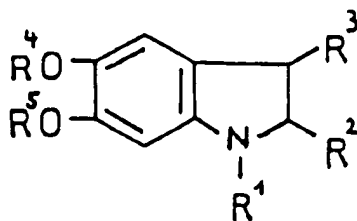
50

55

Haarfärbemittel	Entwickler Komponente E	erhaltende Farbnuance
3.1	E1	schwarz
3.2	E2	dunkelviolet
3.3	E3	schwarzviolet
3.4	E4	schwarzblau
3.5	E5	schwarzblau
3.6	E6	blauschwarz
3.7	E7	blauschwarz
3.8	E8	dunkelviolet
3.9	E9	dunkelbraun
3.10	E10	dunkelbraun
3.11	E11	braunschwarz

Patentansprüche

1. Verwendung von Indolinen der Formel I



worin R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 - 4 C-Atomen oder R⁴ und R⁵ gemeinsam mit den Sauerstoffatomen, an die sie gebunden sind, eine Alkylendioxygruppe mit 1 - 4 C-Atomen darstellen, oder deren Salze als Oxidationsfarbstoffvorprodukte zur Erzeugung von Oxidationsfärbungen.

2. Verwendung nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel I die Gruppen R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ Wasserstoff sind oder gegebenenfalls eine der Gruppen R¹, R² und R³ eine Methylgruppe ist und die übrigen Wasserstoff sind.

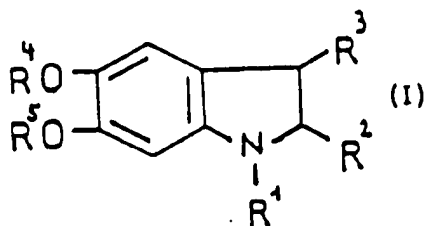
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Indoline der Formel I oder deren Salze als Kupplerkomponenten in Oxidationshaarfärbemitteln mit einem Gehalt an üblichen Entwicklerverbindungen enthalten sind.

4. Haarfärbemittel, enthaltend Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einem Träger, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsfarbstoffvorprodukte Indoline der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2 oder deren Salze in einer Menge von 0,1 - 20 Millimol pro 100 g des Haarfärbemittels und als Träger ein Gel mit einem Gehalt von 1 - 20 Gew.-% einer Seife oder eine Öl-in-Wasser-Emulsion mit einem Gehalt von 1 - 25 Gew.-% einer Fettkomponente und 0,5 - 30 Gew.-% eines Emulgiermittels aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, kationischen oder ampholytischen Tenside enthalten sind.

5. Haarfärbemittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Kupplerkomponenten Indoline der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2 oder deren Salze sowie die für Oxidationshaarfärbemittel üblichen Entwicklerverbindungen enthalten sind.

Claims

1. The use of indolines corresponding to formula I



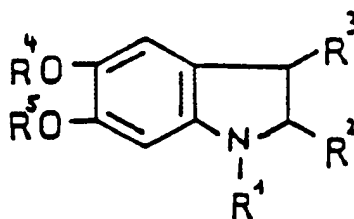
in which R¹, R², R³, R⁴ and R⁵ independently of one another represent hydrogen or C₁₋₄ alkyl groups or R⁴ and R⁵ together with the oxygen atoms to which they are attached may represent an alkylenedioxy group containing 1 to 4 carbon atoms,

or salts thereof as oxidation dye precursors for the production of oxidation dyes.

2. The use claimed in claim 1, characterized in that, in formula I, the groups R¹, R², R³, R⁴ and R⁵ are hydrogen or, optionally, one of the groups R¹, R² and R³ is a methyl group and the others are hydrogen.
3. The use claimed in claim 1 or 2, characterized in that the indolines corresponding to formula I or salts thereof are used as color modifiers in oxidation hair dyes containing typical developer compounds.
4. Hair dyes containing oxidation dye precursors in a carrier, characterized in that indolines of formula I according to claim 1 or 2 or salts thereof are present in a quantity of 0.1 to 20 millimol per 100 g hair dye as oxidation dye precursors while a gel containing 1 to 20% by weight of a soap or an oil-in-water emulsion containing 1 to 25% by weight of a fatty component and 0.5 to 30% by weight of an emulsifier from the group of anionic, nonionic, cationic or ampholytic surfactants is present as the carrier.
5. Hair dyes as claimed in claim 4, characterized in that they contain indolines of formula I according to claim 1 or 2 or salts thereof as color modifiers and the developer compounds typically used for oxidation hair dyes.

Revendications

1. Utilisation d'indolines de la formule I



- dans laquelle R¹, R², R³, R⁴ et R⁵ représentent indépendamment les uns des autres l'hydrogène ou des groupes alkyle comportant 1 à 4 atomes de C, ou R⁴ ou R⁵ correspondent, conjointement avec les atomes d'oxygène auxquels ils sont liés, à un groupe alkylènedioxy possédant 1 à 4 atomes de C, ou leurs sels comme précurseurs de colorants d'oxydation pour la fabrication de teintures d'oxydation.
2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que dans la formule I, les groupes R¹, R², R³, R⁴ et R⁵ représentent l'hydrogène ou en ce que, le cas échéant, un des groupes R¹, R² et R³ est un groupe méthyle et les autres sont l'hydrogène.
3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que les indolines de la formule I ou leurs sels sont contenus comme composants copulateurs dans des teintures d'oxydation renfermant des composés développeurs usuels.
4. Teintures pour les cheveux contenant des précurseurs de colorants d'oxydation dans un véhicule, caractérisées en ce qu'elles renferment comme précurseurs de colorants d'oxydation, des indolines de la formule I ou leurs sels dans une proportion de 0,1 à 20 millimoles par 100 g de la teinture pour les cheveux et comme véhicule, un gel renfermant 1 à 20 % d'un savon ou une émulsion huile dans l'eau contenant 1 à 25 % en poids d'un composant gras et 0,5 à 30 % en poids d'un émulsifiant faisant partie du groupe des tensioactifs anioniques, non ioniques, cationiques ou ampholytes.
5. Teintures pour les cheveux selon la revendication 4, caractérisées en ce qu'elles renferment comme composants copulateurs, des indolines de la formule I selon la revendication 1 ou 2, ou leurs sels, ainsi que des composés développeurs usuels pour les teintures d'oxydation pour les cheveux.

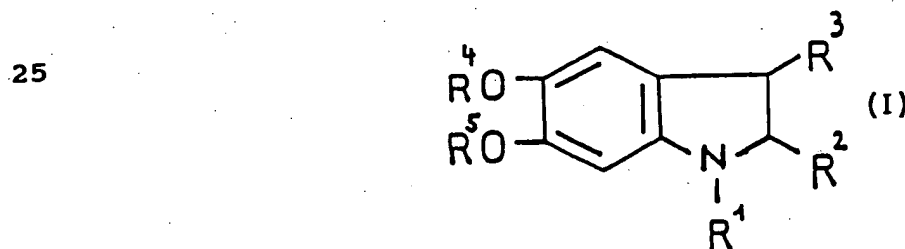
Oxidation dyes for keratin fibers

This invention relates to the use of indoline derivatives, more particularly 5,6-dihydroxyindolines, as an oxidation dye precursor for the production of oxidation dyes for keratin fibers, more particularly for human hair.

5 Natural hair dyes, so-called melanins, are formed during their biosynthesis by the oxidative polymerization of 5,6-dihydroxyindole. Accordingly, numerous attempts have been made in the past to use 5,6-dihydroxyindole as a reactive dye precursor in the dyeing of hair. Unfortunately, 5,6-dihydroxyindole is extremely unstable both in free
10 form and in the form of its salts in aqueous solution and, in the presence of atmospheric oxygen, very quickly forms insoluble, colored oxidation and polymerization products which can no longer be fixed to the hair. Accordingly, all
15 attempts to use 5,6-dihydroxyindole itself or its salts in dye preparations have led to unsatisfactory and commercially unuseable hair dyes.

A new and surprising possibility has now been found for producing natural hair colors with melanin dyes via a
20 5,6-dihydroxyindole formed "in situ" without any of the stability problems typical of 5,6-dihydroxyindole.

The present invention relates to the use of indolines corresponding to formula I



30

in which R^1 , R^2 , R^3 , R^4 and R^5 independently of one another represent hydrogen or C_{1-4} alkyl groups or R^4 and R^5 together

with the oxygen atoms to which they are attached may represent an alkylenedioxy group containing 1 to 4 carbon atoms,

or salts thereof as oxidation dye precursors for the production of oxidation dyes.

5,6-Dihydroxyindoline, i.e. the indoline derivative corresponding to formula I, in which R^1 , R^2 , R^3 , R^4 and R^5 are hydrogen, is particularly suitable because it forms 5,6-dihydroxyindole and also melanin dye during the oxidation. However, it is also known that derivatives of 5,6-dihydroxyindole form dyes similar to melanin under oxidation conditions. Accordingly, the alkyl-substituted indolines corresponding to formula I, preferably those in which one of the groups R^1 , R^2 and R^3 is a methyl group and the others are hydrogen, are suitable for use as oxidation dye precursors for the production of storable dye preparations.

By virtue of the chemical similarity of the melanin dyes formed from the indolines to be used in accordance with the invention to the natural melanin dye, the dye preparations produced therewith can be expected to show favorable toxicological and dermatological behavior. Above all, however, particularly natural color tones in the mid-blond to mid-brown range with high fastness to light, mechanical friction, chemical treatment, for example with reducing cold-wave preparations, and to washing with surfactant solutions are obtained.

5,6-Dimethoxyindoline and 5,6-dihydroxyindoline are known from the literature, their production being described, for example, in J. Chem. Soc. (C), 1967, pages 1424 to 1427. The alkyl-substituted indolines corresponding to formula I can be similarly prepared from the correspondingly substituted 5,6-dihydroxyindoles or alkoxyindoles by catalytic hydrogenation. Another process for the production of 5,6-dihydroxyindolines from 5,6-dimethoxy-

indoles by reduction with sodium cyanoborohydride and elimination of the methoxy groups in concentrated hydrochloric acid is described in Journal of Medicinal Chemistry, 1978, Vol. 21, No. 6, page 553.

5 The indolines of formula I to be used in accordance with the invention are preferably used as sole oxidation dye precursors. They may be used in free form or in the form of their salts, preferably as hydrochlorides, hydrobromides, sulfates, phosphates, acetates, propionates,
10 lactates or citrates.

 However, other known oxidation dye precursors and, optionally, known substantive dyes may also be used together with the indolines corresponding to formula I for modifying the color tones.

15 In particular, it has been found that the indolines corresponding to formula I and also their salts are also eminently suitable for use as color modifiers in oxidation hair dyes containing typical developer compounds.

 Accordingly, the present invention also relates to
20 hair dyes containing oxidation dye precursors in a carrier, characterized in that they contain indolines corresponding to formula I or salts thereof as color modifiers together with the developer compounds typically used for oxidation hair dyes. The indolines corresponding to formula I modify
25 the colors obtainable with the developer compounds alone by self-coupling and lead to intensive, brilliant dark-brown to blue-black tones.

 The hair dyes according to the invention preferably contain a mildly basic carrier.

30 The typical developer components used may be any of the compounds known for this purpose. Those of the aromatic or heterocyclic amino compound type are preferred. Suitable developer compounds of this type are, for example, p-phenylenediamine, p-tolylenediamine, 2-chloro-p-phenylenediamine, N-methyl-p-phenylenediamine, N,N-diethyl-p-
35 lenediamine,

phenylenediamine, N-(β -hydroxyethyl)-p-phenylenediamine, N,N-dimethyl-p-phenylenediamine, N,N-bis-(β -hydroxyethyl)-p-phenylenediamine, 2,5-diaminobenzyl alcohol and other compounds of the type mentioned which may also contain one or more NH_2 groups, NHR groups or NR_2 groups, in which R represents C_{1-4} alkyl groups or C_{2-4} hydroxyalkyl groups, and also p-aminophenols, 1-amino-4-naphthol or tetraaminopyrimidines, for example 2,4,5,6-tetraaminopyrimidine or 2-dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidine, diaminopyrimidines or 1-phenyl-3-carboxamido-4-amino-5-pyrazolone.

Where the indolines corresponding to formula I are used as color modifiers for modifying the color tone of the developer compounds mentioned, they are used in quantities of 0.1 to 10 millimol per 100 g of the hair dye. They are typically used in substantially molar quantities, based on the developer compounds used. Although it has proved to be advisable to use molar quantities, there is no disadvantage in using an excess of individual oxidation dye precursors.

The indoles corresponding to formula I do not have to be individual chemical compounds, instead they may also be mixtures of the indoles corresponding to formula I or their salts to be used in accordance with the invention.

To produce oxidation dyes, the oxidation dye precursors are incorporated in a suitable carrier. Such carriers are, for example, creams, emulsions, gels or even surfactant-containing foaming solutions (shampoos), foam aerosols or other preparations suitable for application to the hair. The carriers in question contain formulation and dyeing aids which increase the stability of the preparations and improve the result of dyeing. Such additives are, primarily, surface-active agents, for example

- soaps, more particularly the alkali metal or alkanol-amine soaps of linear C_{12-18} fatty acids, more particularly oleic acid,

- anionic surfactants, for example fatty alcohol sulfates and fatty alcohol polyglycol ether sulfates, alkane sulfonates, α -olefin sulfonates or oleic acid sulfonates, preferably in the form of their alkali metal, ammonium or alkanolammonium salts
- cationic surfactants, for example alkyl (C_{12-18}) trimethyl ammonium chloride, alkyl (C_{12-18}) dimethyl benzyl ammonium salts, cetyl pyridinium chloride, 2-hydroxydodecyl hydroxyethyl dimethyl ammonium chloride
- zwitterionic surfactants such as, for example, alkyl (C_{12-18}) dimethyl ammonium glycinate, coconut oil acylaminopropyl dimethyl ammonium glycinate or imidazolinium betaines
- amphoteric surfactants such as, for example, N-dodecylaminoacetic acid, N-cetylaminopropionic acid, γ -laurylaminobutyric acid and
- nonionic surfactants, more particularly adducts of 5 to 30 mol ethylene oxide with fatty alcohols, with alkylphenols, with fatty acids, with fatty acid alkanolamides, with fatty acid partial glycerides, with fatty acid sorbitan partial esters or with fatty acid methyl glucoside partial esters, also alkyl glucosides, amine oxides and fatty acid polyglycerol esters.
- Other formulation aids are
- water-soluble thickening polymers (hydrocolloids), for example cellulose ethers, such as carboxymethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, methyl cellulose, methyl hydroxypropyl cellulose, starch and starch

ethers, vegetable gums, guar gum, agar agar, alginates, xanthan gum or synthetic water-soluble polymers

- antioxidants, for example ascorbic acid, Na_2SO_3 ,
- 5 - buffers, for example ammonium chloride and ammonium sulfates
- complexing agents, for example 1-hydroxyethane-1,1-di-
- 10 phosphonic acid, nitrilotriacetic acid or ethylenediamine tetraacetic acid or salts thereof,
- hair-cosmetic auxiliaries, for example water-soluble
- 15 cationic polymers, protein derivatives, glucose, D-panthenol, cholesterol, vitamins or vegetable extracts,
- levelling aids, for example urazole, hexahydropyrimidin-2-one, imidazole, 1,2,4-triazole or iodides, for
- 20 example sodium or potassium iodide.

The hair dyes according to the invention may be applied in the mildly acidic, neutral or mildly alkaline pH range.

25 One preferred embodiment of the invention are hair dyes with a content of oxidation dye precursors in a carrier which contain indolines corresponding to formula I or salts thereof in a quantity of 0.1 to 20 millimol per 100 g hair dye as oxidation dye precursors and, as carrier, a

30 gel containing 1 to 20% by weight of a soap or an oil-in-water emulsion containing 1 to 25% by weight of a fatty component and 0.5 to 30% by weight of an emulsifier from the group of anionic, nonionic, cationic, zwitterionic or ampholytic surfactants.

35 Preferred neutral or mildly acidic carriers for the

dye preparation are oil-in-water cream emulsions containing C_{12-22} fatty alcohols, preferably cetyl and stearyl alcohol, as fatty component and nonionic, zwitterionic or cationic emulsifiers, preferably adducts of 10 to 30 mol ethylene oxide with cetyl and stearyl alcohol, which may optionally be adjusted to a pH value of 2.5 to 4 by addition of citric acid or other weak acids.

The indoline of formula I to be used in accordance with the invention is incorporated in this emulsion in a quantity of 2 to 20 millimol per 100 g.

Preferred mildly basic carriers for the dye preparation are gels or oil-in-water emulsions. Suitable gels contain 1 to 20% by weight of a soap, preferably ammonium oleate, and preferably 1 to 10% by weight of a nonionic emulsifier as surface-active agents and 5 to 20% by weight of a C_{12-22} fatty alcohol as fatty component. Suitable oil-in-water emulsions contain 1 to 25% by weight of a fatty component, preferably a C_{12-22} fatty alcohol, and 0.5 to 30% by weight of an emulsifier, preferably 1 to 20% by weight of an anionic, nonionic, zwitterionic or ampholytic surfactant.

Basically, the dye may be oxidatively developed with atmospheric oxygen, although it is preferred to use a chemical oxidizing agent, particularly when the hair is not only to be dyed, but also lightened in color at the same time.

Oxidation may be initiated either immediately before application of the dye preparation by mixing with an oxidizing agent or on the hair itself. In the first case, the dye preparation is mixed with an oxidizing agent, preferably with hydrogen peroxide solutions or with hydrogen peroxide adducts with urea, melamine or sodium borate, and applied to the hair after a short contact time, the oxidation process and development of the dye then being completed during the contact time on the hair. This method

of application is extremely easy and is particularly suitable for home use.

Deeper and more brilliant colors are obtained when the dye preparation is initially applied to the hair, left thereon for 10 to 30 minutes and an oxidizing agent preparation is subsequently applied to the hair. Preferred oxidizing agents are hydrogen peroxide solutions or dispersions of potassium or ammonium peroxydisulfate or water-soluble periodates. These dispersions may be similar in composition to the carriers in the form of a cream emulsion described above for neutral or mildly acidic dye preparations. Separate application of the oxidizing agent to the hair requires more care and skill and is therefore preferably done by professional hairdressers.

After a contact time of 15 to 30 minutes, excess dye and oxidizing agent are washed out from the hair. A commercially available anionic shampoo is preferably used for this purpose. If the dye composition already has an adequate surfactant content, it is sufficient to use water.

The following Examples are intended to illustrate the invention without limiting it in any way.

Examples

1. Mildly acidic dyeing, oxidation on the hair

A dye cream emulsion of the following composition was prepared:

Cetyl/stearyl alcohol (30:70)	6 g
Coconut oil fatty alcohol (C ₁₂₋₁₈)	2 g
Cetyl/stearyl alcohol polyglycol ether (20 EO)	2 g
5,6-Dihydroxyindoline hydrobromide	1 g
Water	89 g

An oxidizing agent dispersion of the following composition was prepared:

	Cetyl/stearyl alcohol (30:70)	6 g
	Coconut oil fatty alcohol (C ₁₂₋₁₈)	2 g
	Cetyl/stearyl alcohol polyglycol ether (20 EO)	2 g
	Ammonium peroxydisulfate	5 g
5	Water	85 g

Coloring of hair

The dye cream was applied to 15 cm long strands (weight approx. 2 g) of untreated, standardized 80% grey human hair and left to act thereon for 20 minutes at 25°C.

Without intermediate rinsing, the oxidizing agent dispersion was then applied to the same hair strands and left to act thereon for 20 minutes. The strands were then washed with a typical shampoo, rinsed with water and dried.

A mid-brown color tone and very good masking of the grey in the hair strands were obtained. Fastness to light, fastness to rubbing and resistance to permanent-wave treatment were very good.

2. Mildly alkaline dyeing, oxidation before application to the hair

A dye cream emulsion of the following composition was prepared:

25	Lauryl/myristyl alcohol (70:30)	10 g
	Fatty alcohol (C _{12/14}) ether sulfate (2EO), sodium salt, 28% solution in water	25 g
	Water	60 g
	Na ₂ SO ₃	1 g
30	Ammonium sulfate	1 g
	5,6-Dihydroxyindoline hydrobromide	1 g
	Concentrated ammonium solution to pH = 9.5	
	Water	ad 100 g

The constituents were mixed with one another in the above order. After addition of the 5,6-dihydroxyindoline and the ammonium sulfate (buffer), the emulsion was first adjusted to pH 9.5 with concentrated ammonia solution and was then made up with water to 100 g.

Oxidative development of the dye was carried out with 3% hydrogen peroxide solution as oxidizing agent. To this end, 50 g hydrogen peroxide solution (3%) were added to and mixed with 100 g of the emulsion.

The dye cream was applied to approx. 5 cm long strands of standardized, 90% grey, but not especially pretreated human hair and left thereon for 30 minutes at 27°C. On completion of the dyeing process, the hair was rinsed, washed with a typical shampoo and then dried.

A brilliant intensive tone in the dark brown range was obtained.

The hair color was distinguished by very good fastness properties (for example fastness to light, rubbing, cold-wave treatment and washing).

3. Use as color modifier together with known developer components

Hair dyes according to the invention were prepared in the form of a hair dye cream emulsion of the following composition:

	Fatty alcohol C ₁₂₋₁₈	10	g
	Fatty alcohol (C ₁₂₋₁₄) ether sulfate (2 EO), sodium salt, 28% in water	25	g
30	Water	60	g
	Na ₂ SO ₃	1	g
	(NH ₄) ₂ SO ₄	1	g
	5,6-Dihydroxyindoline hydrobromide	1.74	g
	Developer (component D)	7.5	mmol
35	Concentrated ammonia solution to pH 9.5		
	Water	ad 100	g

Preparation of the cream emulsion, oxidative development and coloring of hair strands were carried out as described in Example 2.

The following compounds were successively used as developers (component D)

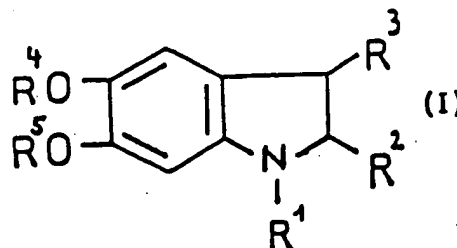
- D1: p-tolylenediamine
- D2: 2-chloro-p-phenylenediamine
- D3: N-methyl-p-phenylenediamine
- D4: N,N-diethyl-p-phenylenediamine
- D5: N-(β -hydroxyethyl)-p-phenylenediamine
- D6: N,N-dimethyl-p-phenylenediamine
- D7: N,N-bis-(β -hydroxyethyl)-p-phenylenediamine
- D8: 2,5-diaminobenzyl alcohol
- D9: p-aminophenol
- D10: 1-amino-4-naphthol
- D11: 2,4,5,6-tetraaminopyrimidine

The results of the hair dyeing tests are set out in the following Table:

	Hair dye	Developer Component D	Color tone obtained
25	3.1	D1	Black
	3.2	D2	Dark violet
	3.3	D3	Black-violet
	3.4	D4	Black-blue
	3.5	D5	Black-blue
30	3.6	D6	Blue-black
	3.7	D7	Blue-black
	3.8	D8	Dark violet
	3.9	D9	Dark brown
	3.10	D10	Dark brown
35	3.11	D11	Brown-black

CLAIMS

1. The use of indolines corresponding to formula I



10 in which R^1 , R^2 , R^3 , R^4 and R^5 independently of one another represent hydrogen or C_{1-4} alkyl groups or R^4 and R^5 together with the oxygen atoms to which they are attached may represent an alkylenedioxy group containing 1 to 4 carbon atoms,

15 or salts thereof as oxidation dye precursors for the production of oxidation dyes.

2. The use claimed in claim 1, characterized in that, in formula I, the groups R^1 , R^2 , R^3 , R^4 and R^5 are hydrogen or, optionally, one of the groups R^1 , R^2 and R^3 is a methyl group and the others are hydrogen.

20 3. The use claimed in claim 1 or 2, characterized in that the indolines corresponding to formula I or salts thereof are used as color modifiers in oxidation hair dyes containing typical developer compounds.

25 4. Hair dyes containing oxidation dye precursors in a carrier, characterized in that indolines of formula I according to claim 1 or 2 or salts thereof are present in a quantity of 0.1 to 20 millimol per 100 g hair dye as oxidation dye precursors while a gel containing 1 to 20% by weight of a soap or an oil-in-water emulsion containing 1 to 25% by weight of a fatty component and 0.5 to 30% by weight of an emulsifier from the group of anionic, non-ionic, cationic or ampholytic surfactants is present as the gel.

30 5. Hair dyes as claimed in claim 4, characterized in that

they contain indolines of formula I according to claim 1 or 2 or salts thereof as color modifiers and the developer compounds typically used for oxidation hair dyes.